

**(54) AQUEOUS SUSPENSION-LIKE ANTI-ORGANISM COMPOSITION**

(11) 2-188502 (A) (43) 24.7.1990 (19) JP  
 (21) Appl. No. 64-6273 (22) 13.1.1989  
 (71) KAO CORP (72) TETSU HARU IWASAKI  
 (51) Int. Cl.<sup>3</sup>. A01N25/04, A01N31/04, A01N33/18, A01N37/26, A01N47/22, A01N57/00

**PURPOSE:** To provide the subject composition not causing the deposition of crystals even under a condition having a large difference between high and low temperature by containing a water-insoluble anti-organism agent, a carboxylic acid ester and as a dispersing agent a water-soluble or water-dispersible polymer prepared from an unsaturated carboxylic acid.

**CONSTITUTION:** The subject composition contains 10-60wt.% of a water-insoluble anti-organism agent (e.g. insecticide, bactericide, herbicide, acaricide), a carboxylic acid ester in an amount of 0.2-1.0 time that of the anti-organism agent and a dispersing agent in an amount of 0.1-10wt.% based on the whole amount of the composition. The carboxylic acid ester includes isophthalic acid, terephthalic acid, trimellitic acid, naphthoic acid, higher fatty acids (8-22C) and adipic acid 10-15C alcohol esters. The dispersing agent includes an acrylic acid polymer and styrene-maleic acid copolymer. Since the carboxylic acid ester is bred out on the surface of the anti-organism agent, an emulsion having a good storage stability is obtained.

**(54) SELF-ADSORBABLE ANTIMICROBIAL AGENT AND FIBER PRODUCT TREATED WITH THE SAME ANTIMICROBIAL AGENT**

(11) 2-188504 (A) (43) 24.7.1990 (19) JP  
 (21) Appl. No. 64-8888 (22) 17.1.1989  
 (71) OSAKA KASEI K.K. (72) KIMIO SUZUKI(2)  
 (51) Int. Cl.<sup>3</sup>. A01N37/02, A01N37/36

**PURPOSE:** To provide a self-absorbable anti-microbial agent having excellent safety, stability, washing resistance, etc., by containing a glycerol acetic acid fatty acid ester, propyleneglycol fatty acid ester, etc., as an active ingredient and also to provide an anti-microbial agent-treated fiber product such as cotton treated with the anti-microbial agent.

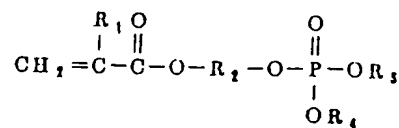
**CONSTITUTION:** A self-absorbable anti-microbial agent contains as an active ingredient one or more selected from a glycerol-acetic acid fatty acid ester (the fatty acid has 8-22C), -lactic acid fatty acid ester, -citric acid fatty acid ester, -succinic acid fatty acid ester or -diacetyltartaric acid fatty acid ester, polyglycerol fatty acid ester, polyglycerol condensed ricinoleic acid ester and propyleneglycol fatty acid ester, and cotton, cellulose derivative chemical fibers, wool, silk, etc., are treated with the self-adsorbable anti-microbial agent to provide an anti-microbial agent-processed fiber product. The anti-microbial agent exhibits a highly strong affinity especially with the cotton and the cellulose fibers and the anti-microbial activity is held after washed 50 times.

**(54) DENTAL ADHESIVE**

(11) 2-188509 (A) (43) 24.7.1990 (19) JP  
 (21) Appl. No. 64-9385 (22) 17.1.1989  
 (71) KANEBO LTD (72) TERUO MAKITA(3)  
 (51) Int. Cl.<sup>3</sup>. A61K6/00, A61C13/08

**PURPOSE:** To provide a dental adhesive strongly adhering to teeth under a wet condition in an oral cavity by containing a specific oxyphosphorus compound such as diphenyl-(2-methacryloyloxyethyl)phosphate.

**CONSTITUTION:** A dental adhesive comprises a (meth)acrylic acid ester monomer usually used as a component for this kind of dental adhesive compositions and an oxyphosphorus compound of the formula ( $R_1$  is H or  $CH_3$ ;  $R_2$  is 1-3C alkylene;  $R_3$  and  $R_4$  are alkyl or aryl) in an amount of  $\geq 1$ wt.%, preferably  $\geq 10$ wt.%, based on the (meth)acrylic acid ester monomer. Since the adhesive exhibits excellent adhesivity to tooth components such as enamel and dentin under wet states as well as under dry states, the dental adhesive exhibiting excellent effects on the treatment of the teeth under the wet states such as in oral cavities and holding the adhesive force stably over a long period is obtained.



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-188509

⑬ Int. Cl.<sup>9</sup>

A 61 K 6/00  
A 61 C 13/08

識別記号

A

庁内整理番号

6742-4C  
7108-4C

⑭ 公開 平成2年(1990)7月24日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 歯科用接着剤

⑯ 特 願 平1-9385

⑰ 出 願 平1(1989)1月17日

⑱ 発 明 者	牧 田	輝 夫	兵庫県川西市清和台4丁目3番83号
⑱ 発 明 者	太 田	哲 朗	京都府城陽市大谷42-24
⑱ 発 明 者	中 西	和 巳	大阪府大阪市都島区友淵町2丁目12番21-305号
⑱ 発 明 者	江 利 角	和 美	大阪府大阪市城東区野江3丁目23番9号
⑲ 出 願 人	鐘 紡 株 式 会 社		東京都墨田区墨田5丁目17番4号

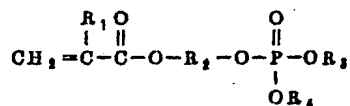
明 細 書

1. 発明の名称

歯科用接着剤

2. 特許請求の範囲

- (1) 下記一般式で示されるオキシリン化合物を含有してなる歯科用接着剤。



(ただし、式中  $\text{R}_1$  は水素又はメチル基、 $\text{R}_2$  は炭素数1～8のアルキレン基、 $\text{R}_3$  及び  $\text{R}_4$  はアルキル基又はアリール基を表わす。)

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は歯牙組織に対する接着剤に係り、更に詳細には口腔内の湿潤条件下で歯牙と強力に接着する歯科用の接着剤に関する。

(従来の技術)

従来より、ビスフェノールAジグリシジルメタクリレートを主成分としたメタクリル酸エステル

モノマーと無機粉末(例えば  $\text{SiO}_2$ )との混合物とさらに過酸化物-アミンまたは過酸化物-スルフィン酸の二成分系レドックス硬化剤を配合したペースト状複合材料が歯科用充てん材料として用いられてきた(米国特許3,066,112号、米国特許3,926,906号)。しかしながら、この複合材料は歯牙への接着性に乏しいという欠点があった。

そこで、リン酸水溶液等の酸を用いて歯牙表面をエッチングし、機械的嵌合力を向上させて接着性を改善する方法が試みられてきた。また、一方で、モノマー成分だけからなる適性粘度を有する液剤(ボンディング剤)を前処理した後、前記ペースト状複合材料を充てんすることにより機械的嵌合力を向上させて、接着性を改善する方法が採用されてきた。

以上の方法により歯牙表面部分であるエナメル質に対しての接着性は、大幅に改善されたものの、歯牙内層部分である象牙質については、その接着力はほとんど0～15 kg/cm<sup>2</sup> であり満足する

に到っていないのが現状である。

最近、一塩基酸又は二塩基酸型のリン酸基を含む重合性単量体を組成成分とする歯牙、歯科用金属に対して優れた接性を有する接着剤が提案されている(特公昭80-17234号公報、同80-48155号公報)。しかしながら、これらの接着剤は乾燥状態の歯牙に対しては優れた初期接着性を示すが、口腔内等湿潤条件下におかれた湿潤状態の歯牙の接着に際しては、接着耐久性、初期接着性等の面で問題があった。

(発明が解決しようとする問題点)

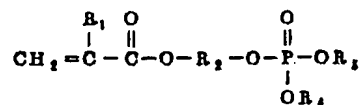
本発明者らは上記既存の歯科用接着剤が有する問題点に鑑み、鋭意研究を続けた結果、特定の重合性単量体を歯科用接着剤に適用すると、好適な結果が得られることを見出し本発明を完成したものである。

本発明の目的は、乾燥状態はもとより湿潤状態のエナメル質、象牙質等の歯牙組織に対して優れた接性を有する歯科用接着剤を提供するにある。本発明の他の目的は、口腔内等湿潤条件下でも優

れた接着耐久性を有する歯科用接着剤を提供するにある。

(問題点を解決するための手段)

上述の目的は、下記一般式で示されるオキシリン化合物を含有してなる歯科用接着剤により達成される。



(ただし、式中  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  及び  $R_4$  は前記に同じ)

上記一般式にて示される具体的なオキシリン化合物としては例えば、ジフェニル〔2-(メタ)アクリロイルオキシ〕フォスフェート、ジメチル〔2-(メタ)アクリロイルオキシ〕フォスフェート、ジエチル〔2-(メタ)アクリロイルオキシ〕フォスフェート、ジプロピル〔2-(メタ)アクリロイルオキシ〕フォスフェート、ジブチル〔2-(メタ)アクリロイルオキシ〕フォスフェート、及びジオクチル〔2-(メタ)アクリロイルオキシ〕フォスフェート等が挙げら

れる。これらオキシリン化合物は、通常この種の歯科用接着剤組成として使用される(メタ)アクリル酸エステル系単量体に対して、1重量%以上、好ましくは5重量%以上、更に好ましくは10重量%以上配合すると好適な結果が得られる。

この種の歯科用接着剤組成として通常使用される(メタ)アクリル酸エステル系単量体としては例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、

1,10-デカンジオールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、2,2-ビス〔4-(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル〕プロパン(Bis-OXA)、2,2-ビス〔4-(3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル〕プロパン、2,2-ビス〔4-(2-メタクリロイルオキシ-エトキシ)フェニル〕プロパン、ウレタンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、モノ(メタ)アクリロキシエチルテレフタル酸、モノ(メタ)アクリロキシエチルコハク酸、2-アジッドホスホキシエチル(メタ)アクリレート、2-アジッドホスホキシプロピル(メタ)アクリレート、8-アジッドホスホキシプロピル(メタ)アクリレート、8-クロロ-2-アジッドホスホキシプロピル(メタ)アクリレート、2-アジッドホスホキシ-1-モノ

クロロメチルエチル(メタ)アクリレート等がけられる。

本発明の接着剤組成物の硬化には、通常この組成物の硬化に使用される公知の触媒の中から適宜選定して使用すればよく、触媒としては、例えば、アミン-過酸化物系、スルフィン酸の金属塩、トリアルキル錫酸-過酸化物、可視光重合触媒-還元剤等があり、これらは単独で使用しても、併用してもよい。好ましいアミンとしてはN-メチルアニリン、N-メチル-p-トルイジン、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジメチル-p-トルイジン、N-メチル-N'-β-ヒドロキシエチルアニリン、N-メチル-N'-β-ヒドロキシエチル-p-トルイジン、N,N-ジ(β-ヒドロキシエチル)-p-トルイジン、N,N-ジ(β-ヒドロキシエチル)アニリン等が挙げられる。また過酸化物としては過酸化ベンゾイルが好ましく用いられる。更にまたスルフィン酸の金属塩としては、例えばベンゼンスルフィン酸ナトリ

ウム、ベンゼンスルフィン酸カルシウム、ベンゼンスルフィン酸カリウム、ベンゼンスルフィン酸マグネシウム、p-トルエンスルフィン酸マグネシウム、p-トルエンスルフィン酸カルシウム、p-トルエンスルフィン酸ナトリウム、p-トルエンスルフィン酸カリウム、2-ナフタレンスルフィン酸カリウム、p-クロロベンゼンスルフィン酸カリウム等が挙げられる。

可視光重合触媒としては、カンファキノン、フルオレノン、ベンジル等が、また還元剤としては、例えば、N,N'-ジメチルアミノ-p-安息香酸エチル、N,N'-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N-メチルジフェニルアミン、N-ジメチルパラトルイジン、n-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルホスフィン、アリルチオ尿素、8-ベンジルイソチクロニウム-p-トルエンスルフィネート、2-n-ブトキシエチル-4-ジメチルアミノベンゾエート、2-ジメチルアミノエチルベンゾエート及びp-ジメチルアミノ安息

香酸イソアミル等があるがこれらのうち就中N,N'-ジメチルアミノ-p-安息香酸エチル、N,N'-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N-メチルジフェニルアミン及びN-ジメチルパラトルイジンが好ましいものとして挙げられる。

本発明の歯科用の接着剤には、上記必須成分の他に例えばフィラー、安定剤などの添加物を配合して使用できる。

フィラーとしてはポリメタクリル酸メチル粉末、石英粉末、ガラス粉末、アルミナ粉末などが使用できる。

また安定剤としてはハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノンなどが使用できる。

さらに必要により操作性改善の目的で本発明の各成分を予じめ揮発性の溶剤に溶解しておき、使用に際し、歯牙表面に塗布し、エアー等により溶剤を揮散させて接着剤層を形成する方法を用いることができる。揮発性の溶剤としては、沸点が低

く人体への為害作用の少ないものであればいずれでもよく、例えばメタノール、エタノール、ブタノール、エチルエーテル、アセトン、酢酸メチル、酢酸エチルなどが使用できる。

#### (発明の効果)

本発明の歯科用接着剤は、エナメル質、象牙質等の歯牙組成に対して乾燥状態はもとより、通常状態下優れた接着性を有する。そして口腔内等の湿润条件下にある歯の治療に際しても優れた効果を発揮し接着力が長期に亘り安定に保持される。

本発明の歯科用接着剤は、主として歯科用充てんレジンの分野及び支台歯製造用充てんレジンやフィッシャーシーラントの分野に好適なものである。さらに本発明の歯科用接着剤は、ニッケルクロム合金、金合金、ステンレスなど歯科で使用される金属と強力に接着するので、インレー、アンレー、クラウン、ブリッジ等の歯科用セメント、歯列矯正用接着剤として使用できる。

以下実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。なお、実施例中乾燥歯牙接 試験及び湿润歯牙接

試験は次の方法により行った。

(1) 乾燥歯牙接着試験

抜去した新鮮な牛前歯を切断して、アクリル角棒 (10 mm × 10 mm × 30 mm) に埋め込みその表面を #800 Bie 研磨紙で研磨して平滑なエナメル質表面あるいは象牙質表面を形成した。この牛歯埋込角棒を一昼夜以上水中に浸漬したのち、歯牙表面を 40% リン酸水溶液で 1 分間エッチングした後水洗し、引き続きエアを吹きつけ乾燥させた。二分割した接着剤 (実施例中では A 剤、B 剤と表記) の尖々をスポイトにて一滴ずつ混合皿に採取し、充分混和した混合物を歯牙表面の 5 mm<sup>2</sup> の部分に塗布し、エアを吹きつけてアルコールを蒸散させた。この上に市販の歯科用複合レジンペースト「コンサイス (スリーエム社)」の練和物をのせ、さらに上からアクリル角棒 (10 mm × 10 mm × 30 mm) を圧接した。この試片を 37℃ 水中に 24 時間浸漬後、アクリル角棒の両端をインストロン引張試験機で 2 mm/min の速度で引張り接着強度を求めた。

(2) 湿潤歯牙接着試験

上記乾燥歯牙接着試験において、牛歯埋込角棒の歯牙表面をエッチング後水洗乾燥させた後、二分割した接着剤 (実施例では A 剤、B 剤と表記) と純水とをスポイトにてそれぞれ、2:2:1 の比率で混合皿に採取し、混合物を歯牙表面の 5 mm<sup>2</sup> の部分に塗布する以外は乾燥歯牙接着試験と同様な操作を行い、引張り接着強度を求めた。

実施例 1 ~ 2

下記第 1 表に示す A 剤及び B 剤の組成成分を所定量各別に混合し A 剤及び B 剤からなる二包裝形態の二液型接着剤を調製した。

以下空白

表 1	部 分	A 剤 (重量部)										B 剤 (重量部)		
		リン酸エステル					その他					B 剤 (重量部)		
		DEPT	DOMP	PMAP	2MAP	HEMA	BiB-GMA	TEGDMA	MA	BS-Na	DEPT	DEPT	DEPT	DEPT
		10	10	10	10	35	40	10	5	5	3	3	3	3
	実施例 1	10	10	10	10	35	40	10	5	5	3	3	3	3
	実施例 2	10	10	10	10	35	40	10	5	5	3	3	3	3
	比較例 1	10	10	10	10	35	40	10	5	5	3	3	3	3
	比較例 2	10	10	10	10	35	40	10	5	5	3	3	3	3
	比較例 3	10	10	10	10	35	40	10	5	5	3	3	3	3

上表中略記号は次の化合物を表わす。

DPMA ; ジフェニル (2-メタクリロイルオキシエチル) フォスフェート

DOMP ; ジオクチル (2-メタクリロイルオキシエチル) フォスフェート

PMAP ; フェニル (2-メタクリロイルオキシエチル) アシッドフォスフェート

2 MAP ; 2-メタクリロイルオキシエチルアシッドフォスフェート

2-HEMA ; 2-ヒドロキシメチルメタクリレート

BiB-GMA ; ビスフェノール A ジグリシジルメタクリレート

TEGDMA ; トリエチレングリコールジメタクリレート

BSNa ; ベンゼンスルフィン酸ナトリウム

DEPT ; ジエタノールパラトルイジン

上記実施例 1 ~ 2 及び比較例 1 ~ 3 の接着剤について乾燥歯牙接着試験及び湿潤歯牙接着試験を行った。結果を第 2 表に示す。

第 2 表

	牛歯エナメル質接着強度 (kg/cm <sup>2</sup> )		牛歯象牙質接着強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	
	乾燥時	短浸時	乾燥時	短浸時
実施例 1	142	143	80	58
2	140	140	55	58
比較例 1	138	80	80	30
2	140	70	60	20
3	90	60	10	5

クリロイルオキシエチルアジッドフォスフェート 10 重量部及び過酸化ベンゾイル 1.5 重量部を加え混合して均一溶液とした。

断面 10 × 10 mm の新鮮象牙角棒の端面を研削し、エメリーペーパー 800 番にて表面を研磨した。この象牙角棒を水中に 1 日以上浸漬したものに、試験直前に表面の水分を拭き取り、前記粉液剤を小筆で筆塗り法にて象牙角棒の端面に比較的厚目に塗布し、この上に断面 10 × 10 mm のアクリル角棒を突き合せた。その後 37℃ の水中に入れ、所定期間後に水中より取り出し接着強度を測定した。結果を第 3 表に示す。

第 3 表

37℃水中浸漬日数	接 着 強 度 (kg/cm <sup>2</sup> )				
	1日後	1ヶ月後	3ヶ月後	半年後	1年後
実施例 3	180	182	182	188	180
比較例 3	182	180	120	40	殆んど 0

<n=10 の平均値>

第 3 表の通り、二塩基酸のリン酸基を有するモノマーである 2-アクリロイルオキシエチルアジ

ドの通り一塩基酸のリン酸基を有するモノマーである PMAP 及び二塩基酸の 2-MAP を使用した場合、エナメル質及び象牙質に対して湿潤条件下では乾燥条件下での 3~8 割程度の接着強度しか出ないのに比し本発明に係る化合物を使用した時には、エナメル質及び象牙質に対し湿潤条件下においても乾燥条件下と同程度の接着強度が得られた。

#### 実施例 3

粉・液タイプの接着剤組成物において、リン酸系単量体の種類のみ異なる二種の液剤 A 剤及び B 剤を調製した。尚粉剤としてはポリメチルメタクリレート微粉末 97 重量部にベンゼンスルフィン酸 3 重量部を加えて均一混合したものを使用した。

A 剤：メチルメタクリレート 80 重量部にジフェニル-（2-メタクリロイルオキシエチル）フォスフェート 10 重量部及び過酸化ベンゾイル 1.5 重量部を加え混合して均一溶液とした。

B 剤：メチルメタクリレート 80 重量部に 2-ア

ジドフォスフェートの場合、耐水接着性に難点のあるのに比し、本発明に係る化合物を使用した場合、長期間水中浸漬後も接着低下が伴わないことが分る。

#### 実施例 4

BiS-QMA 70 重量部、TEG 30 重量部、カンファキノン 0.5 重量部、N-メチルジフェニルアミン 0.5 重量部及びジフェニル-（2-メタクリロイルオキシエチル）フォスフェート 10 重量部を均一混合したのち、その混合液 18 重量部と、シリカ微粉末（平均粒子径 4 μm）82 重量部を調練し、光重合用ペーストを調製した。

実施例 1~2 と同様にして牛歯エナメル質をエッチングし水洗後、エナメル質表面に薄い水膜層を残した状態で上記光重合用ペーストを充填し、可視光照射器にて 80 秒間照射した。照射後光重合ペースト硬化物を接着剤を使用してもう一方のプラスチック角棒に固定し引張試験を行ったとき、その接着強度は 140 kg/cm<sup>2</sup> で、エナメル質表面を乾燥させてから接着試験を行ったときの接着

特開平2-188509(6)

は  
強度  $142 \text{ kg/cm}^2$  であり、両者間に有意差がなかった。

出 願 人 鐘 紡 株 式 会 社